

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151123

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

---

(51)Int.Cl.

A61K 7/16

A61K 7/00

---

(21)Application number : 07-334268

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : SHIRAISHI KATSUHIKO

SAKURAI KIYOKAZU

KOSAKA TETSUO

UMENO TAKASHI

HASEGAWA TOMOKO

AMI KAZUHIRO

---

## (54) TOOTH COATING LIQUID

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating liquid capable of coloring tooth or tooth crowns to white or any other color by using an acrylic resin prepared by neutralizing an acrylic ester-methacrylic ester-based copolymer with a specific compound.

**SOLUTION:** This tooth coating liquid contains ethanol and an acrylic resin prepared by neutralizing an acrylic ester-methacrylic ester-based copolymer with 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol or 2-amino-2-methyl-1-propanol, and may also contain a color pigment or extender pigment, and furthermore, ceramic(s) and/or a vinyl acetate resin. It is preferable that this coating liquid comprises 10-94.8wt.% or more of ethanol, 0.1-30wt.% of a pigment, 0.1-20wt.% of the above acrylic resin, and 5-30wt.% of ceramic(s) and/or butyl acetate resin. The pigment is pref. titanium dioxide (optimally,  $\leq 100\text{nm}$  primary particle diameter on average).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151123

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/16 7/00			A 6 1 K 7/16 7/00	J B W

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-334268	(71) 出願人	000005957 三菱鉛筆株式会社 東京都品川区東大井5丁目23番37号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月30日	(72) 発明者	白石 克彦 群馬県藤岡市立石1091番 三菱鉛筆株式会 社群馬工場内
		(72) 発明者	桜井 清和 群馬県藤岡市立石1091番 三菱鉛筆株式会 社群馬工場内
		(72) 発明者	高坂 哲夫 群馬県藤岡市立石1091番 三菱鉛筆株式会 社群馬工場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 歯の塗布液

(57) 【要約】

【目的】 分散安定性、光沢、塗布性及び固着性に優れた歯用塗布液を得ること。

【構成】 本発明はエタノールとアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチルー1, 3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチルー1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂を用いる事を特徴とした歯用塗布液であり、この歯用塗布液は顔料分散剤及び固着剤にアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチルー1, 3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチルー1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂を用い、必要に応じてセラック及び酢酸ビニル樹脂で固着性を増す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エタノールとアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂を含む歯用塗布液。

【請求項2】 着色顔料及び体質顔料が少なくとも一種以上含まれる請求項1の歯用塗布液

【請求項3】 セラックもしくは酢酸ビニル樹脂、もしくはその両方を含む請求項1及び請求項2記載の歯用塗布液

【請求項4】 液全量に対し、少なくとも10～94.8%のエタノールと0.1%～30%の顔料分と0.1～20%のアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂と5～30%のセラックを含む歯用塗布液。

【請求項5】 液全量に対し、少なくとも10～94.8%のエタノールと0.1%～30%の顔料分と0.1～20%のアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂と5～30%の酢酸ブチル樹脂を含む歯用塗布液。

【請求項6】 顔料として少なくとも酸化チタンを含む請求項2、請求項3、請求項4及び請求項5の歯用塗布液

【請求項7】 顔料である酸化チタンの一次粒子径が平均値で100nm以下である請求項6の歯用塗布液

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、歯もしくは人工歯冠に用いる白色もしくは任意の色に着色する塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の歯の塗布液はセラックもしくは酢酸ビニル樹脂で酸化チタン等を分散した物を比較的高粘度に保って、無機粉体（一般的には酸化チタンやパール系顔料）の沈降を抑えていた。しかしながら、両樹脂とも顔料の分散性が良くない上、酢酸ビニル樹脂は耐水性が悪く塗膜が容易に失われる。また、セラックは経時安定性が悪く、分散直後には程々良い分散状態の物が出来ても常温では1週間程で顔料の凝集・沈降がおきてしまう。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は人体に安全で、顔料を含む場合はその分散安定性が良く、固着性に優れ、耐水性がある分散樹脂を用い、未使用時には顔料が長期にわたって安定な分散を継続し、歯冠上に塗

布した後も美しい光沢を長時間保つ歯の塗布液を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を鋭意研究の結果、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂を用いて、平均粒子径が100nm以下の微粒子酸化チタンを酒精溶剤主にエタノール中に分散させる事により、沈降・凝集に対し安定した分散液を得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

【0005】この歯用塗布液ではアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂を用いることが必須である。これを単独もしくは希釈して用いても分散性・固着性とも良い結果が得られるが、固着性、光沢性が良好で、且つ安全性にも実績のあるセラックや酢酸ビニル樹脂などの樹脂と併用して用いることもできる。この場合のセラック及び酢酸ビニル樹脂の添加量はどちらの場合も5%～30%である。5%未満だと固着性を上げる効果は得られず、30%を超えると塗布性を著しく損なうことになる。

【0006】アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂の添加量は、顔料の種類や必要量にも依るが、概ね0.01%以上から分散剤として効力を発揮する。これ未満では安定な分散効果が得られないか、もしくは必要な量の顔料が分散できない。

【0007】アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂を多量に添加した場合、耐水性、光沢度、顔料の沈降安定性などは優れるものの、塗布液としての経時安定性がやや劣ってくること、塗布膜が厚くなりすぎてかえって塗布面から剥離し易くなること、粘度が高くなって塗布性が悪くなることなどの弊害を生じるため、概ね40%が最大添加量と考えている。

【0008】アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂が添加される量の範囲は実用上0.1%～20%である。これは顔料を必要とせず、透明感のある光沢剤として歯に塗布する場合に用いる場合に、光沢が確認できる最低の樹脂配合量が0.1%であること。また、多量の顔料を多量の樹脂で分散した場合には、粘度が高くなり塗布性が悪くなる上、塗膜

が厚くなって塗布面から剥離し易くなる等の弊害がある為、20%を超える添加は好ましくない。

【0009】アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂の最も好ましい添加量の範囲は、0.1%~10%である。1%以下の使用の場合のように低い添加量では固着性が不足するが、顔料の分散安定性は良くなり、安全性の面で実績のあるセラックや酢酸ビニル樹脂と併用することで従来品と同等の光沢と固着性が得られる。また、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂は5%以上添加された場合に従来品を上回る固着性が得られる反面、分散顔料の量で違いもあるが概ね10%を超えると塗布性が悪くなる。

【0010】本発明の歯用塗布液の主溶剤としてエタノールが好ましいが、人体に安全でアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂を溶解する溶剤であれば何を使用しても構わない。但し口腔内に用いる塗布液なので不快臭を伴わない溶剤が好ましい。

【0011】着色成分としては、カーボンブラック、チタンホワイト（酸化チタン）、チタンブラック、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー、アルミナホワイト、酸化鉄黄、ビリジアン、硫化亜鉛、リトポン、カドミウムエロー、朱、ガドミウムレッド、黄鉛、モリブデッドオレンジ、ジンククロメート、ストロンチウムクロメート、ホワイトカーボン、群青、鉛白、紺青、マンガンバイオレット、アルミニウム粉、真鍮粉等の無機顔料、C.I.16185、C.I.45430、C.I.16255、C.I.45410、C.I.45440、C.I.45100、C.I.19140、C.I.15985、C.I.42053、C.I.42090、C.I.73015、C.I.15850、C.I.15585、C.I.15630、C.I.45170、C.I.15800、C.I.15880、C.I.12120、C.I.45380、C.I.26100、C.I.73360、C.I.17200、C.I.12085、C.I.45370、C.I.12075、C.I.21110、C.I.15510、C.I.45425、C.I.45350、C.I.47005、C.I.47000、C.I.21090、C.I.61570、C.I.61565、C.I.59040、C.I.42095、C.I.73000、C.I.42052、C.I.69825、C.I.42090、C.I.20170、C.I.60725、C.I.45190、C.I.15865、C.I.26105、C.I.16155、C.I.16150、C.I.14700、C.I.12140、C.I.15620、C.I.11725、C.I.14600、C.I.12100、C.I.11680、C.I.18950、C.I.10316、C.I.11380、C.I.11390、C.I.13065、C.I.18820、C.I.10020、C.I.42085、C.I.61520、C.I.74160、C.I.60730、C.I.20470等の有機顔料及び酸性染料

のレーキ顔料、魚鱗箔、各種雲母チタン、セリサイト、マスコバイト、アコヤ貝末、アワビ貝末、タカセ貝末等のパール顔料を用いることが出来る。更に歯の上のみに使用するという特殊性から、着色力が殆ど無く一般に体質顔料と呼ばれる、バライト粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸石灰粉、沈降性炭酸カルシウム、石膏、アスベスト、クレー、シリカ粉、微粉ケイ酸、軽藻土、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、グロスホワイト、サチンホワイト、燐酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト等を用いても透明感のある自然な白色が得られる。中でもヒドロキシアパタイト、燐酸三カルシウム、炭酸カルシウムなどは歯の構成成分及びそれに近い物なので好ましい材料である。

【0012】酸化チタンは白く且つ隠ぺい性が高いので歯を白くみせる為には優れた顔料であるが、比重が4前後と大きい為沈降し易く、平均一時粒子径が200nm前後の一般的な物を分散した塗布液は、長期にわたる保存によって顔料が沈降してしまうが、本発明の歯の塗布液は再分散性にも優れ振盪などで簡単に均一な分散系に復帰する。更に本発明では、酸化チタンを用いる場合に沈降速度が著しく遅い平均一次粒子径が100nm以下の微粒子酸化チタンを選択的に用いる事で酸化チタンの沈降さえも極小に押さえることもできる。

【0013】これら着色成分は口腔内に使用するので人体に対する安全性は十分に考慮されなければならない。食品添加物として認められた物や経口毒性の低い物から選ばれるべきである。

【0014】本発明の歯用塗布液には、必要に応じて界面活性剤、香料、油脂、難揮発性炭化水素類などの添加剤を加える事が出来る。界面活性剤は塗布膜表面の気体及び液体（唾液など）との界面で耐水性を向上させるものなど好ましい効果が期待される。香料は口腔内に塗布するときの不快臭をマスキングしたり、逆に使用感を向上させたりする効果が期待できる。また、界面活性剤や香料等で難揮発性のものや、油脂および難揮発性炭化水素類等は、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂やセラック及び酢酸ビニル樹脂等の可塑剤としても有用なものが有り、適度に可塑剤が効果を発揮することにより塗膜の脆性が抑制され、柔軟で歯への密着性が高い耐久性に優れた塗布膜となる。

【0015】本発明の歯用塗布液は通常、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂をエタノールなどに溶解し、しかる後にパール系顔料以外の顔料を添加して、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ニーダー、ホモジナイザー、超音波分散機などで分散処理を行って顔料分散液を作り、更

に固着性など歯用塗布液としての性能を考慮して樹脂及び界面活性剤、香料、さらにはパール系顔料及びその分散体などを必要に応じて添加する事を基本とする。パール系顔料のみ特別な扱いをする理由は、壊れやすい顔料なので、強い剪断をかけるとパール光沢が失われてしまう事があるためである。従って同じように剪断によってその特性を失ってしまう顔料はパール顔料と同様に扱いには注意が必要である。

#### 【0016】

【実施例】次に実施例を持って本発明を更に詳細に説明する。本実施例は実験室における少量生産のため、前述の調製方法を採用せず、パール顔料以外の全配合物を一度に秤量した後にビーズミルで1時間攪拌した。(実施例\*

\*4と比較例4はマグネチックスターラーを使用)パール顔料はビーズミル終了後に添加し、超音波を15分間照射して攪拌した。このような作り方は色相や粘性などの再現性が難しいため、工業的には不向きであるが、歯の塗布液としての性能上は全く問題ないものである。

【0017】本実施例の配合中アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体を2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和したアクリル系樹脂は「プラスサイズ L53P」及び「プラスサイズ L53D」の名前で互応化学工業より50%エタノール溶液として供給される。

(実施例1)

エタノール 47.5%

ラックコート 50EDS

(セラック50%エタノール溶液;日本セラック 商品名) 50.0%

酸化チタン CR-50

(普通粒径の酸化チタン;石原産業 商品名) 0.5%

プラスサイズ L53P 1.0%

%

MOUTHWASH FLAVOUR(PEPPER MINT CR)3272-B

(香料;アトバ-フェマリ-商品名) 0.5

% 雲母チタン SP-350 (テイカ 商品名) 0.5

% (実施例2)

エタノール 83.0%

透明白ラック乾燥品GBN-D (セラック;岐阜セラック 商品名) 5.0%

MT-500SA

(超微粒子酸化チタン(一次粒径35nm);テイカ 商品名) 1.5

%

プラスサイズ L53D 10.0%

1-メントール (日本薬局方) 0.5%

(実施例3)

エタノール 63.6%

エスニール C-3 (酢酸ビニル樹脂;積水化学工業 商品名) 30.0%

プラスサイズ L53D 0.2%

Titanium Oxide P-25

(超微粒子酸化チタン(一次粒径30nm;日本アイゾル 商品名) 1.0%

0%

ツースペーストフレーバー M8263 (香料;高砂香料 商品名) 0.2%

MEARLMAID OL

(魚鱗箔20%含有ペースト;The Mearl Corporation 商品名) 5.0

%

(実施例4)

エタノール 59.9%

ラックコート 50EDS 20.0%

プラスサイズ L53P 20.0%

サリチル酸メチル 0.1%

(比較例1)

エタノール 46.5%

ラックコート 50EDS 52.0%

(5)

特開平9-151123

7

8

酸化チタン CR-50  
MOUTHWASH FLAVOUR(PEPPER MINT CR)3272-B

0.5%  
0.5

%

雲母チタン SP-350

0.5%

(比較例2)

エタノール  
透明白ラック乾燥品GBN-D  
MT-500SA  
1-メントール

88.0%  
10.0%  
1.5%  
0.5%

(比較例3)

10

エタノール  
エスニール C-3  
Titanium Oxide P-25  
ツスベ-スト フレーバー M8263  
MEARLMAID OL

63.8  
30.0%  
1.0%  
0.2%

(魚鱗箔20%含有ペースト; The Mearl Corporation 商品名)

5.0

%

(比較例4)

エタノール  
ラックコート 50EDS  
サリチル酸メチル

59.9%  
20.0%  
0.1%

【0018】実施例1~4及び比較例1~4を用いて以下の試験を行った。

試験1—再分散性試験1(沈降試験)

実施例1~4及び比較例1~4を内径1cmの密閉キャップ付き試験管に10cmとり、室温で1ヶ月間静置して沈降物と上澄みの界面の高さを測る。高いほど沈降物が嵩だかく、振盪における再分散がしやすい判断される。

試験2—再分散性試験2(経時的実使用試験)

実施例1~4及び比較例1~4を図1の塗布具に充填し、上向きにて1ヶ月間静置した後、上下に約20cm、約1Hz程度の速さで約1分間振動を与えてからガラス板に筆記し、初期の描線と色相・濃度を比較し、目視にて違いを判断する。

\*

\* {○}・・・殆ど変わり無し。{△}・・・やや色相もしくは濃度に変化有り

{×}・・・極端に薄いまたは書けない。{—}・・・初期から書けない

試験3—固着性試験

実施例1~4及び比較例1~4を図1の塗布具に充填し、20名のモニターの上下2本ずつの前歯に塗布し、3時間後に塗膜の変化を調べた。

{○}・・・殆ど変化無し。{△}・・・変化あるが塗膜の残存有り。{×}・・・塗膜が殆どまたは全く残存していない。

【0019】

【表1】

	試験1(cm)	試験2	試験3
実施例1	2.5	○	○
" 2	3.5	○	○
" 3	4.5	○	△
" 4	—	○	○
比較例1	1.0	△	△
" 2	0.5	×	×
" 3	1.0	△	×
" 4	—	○	×

【0020】

【発明の効果】以上のように本発明は分散性が良好で且つ固着性が良く、簡便な塗布具に充填できるために塗布性も良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例の塗布液を充填した塗布具である。

【符号の説明】

1 塗布部(刷毛)

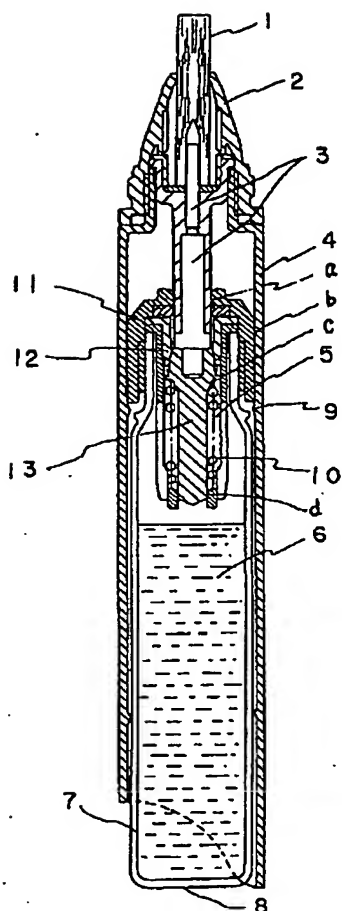
50 2 口金(プラスチック製)

- 3 液導入部  
 4 外軸  
 5 バルブ  
 6 塗布液  
 7 塗布液収容管（内軸）  
 8 ノック部  
 9 抜け止め  
 10 バルブ中のバネ

- \* 11 塗布液収容管キャップ  
 12 弁座  
 13 弁棒  
 a 摺接面  
 b "  
 c "  
 d "

\*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 梅野 高  
 群馬県藤岡市立石1091番 三菱鉛筆株式会  
 社群馬工場内

(72)発明者 長谷川 知子  
 群馬県藤岡市立石1091番 三菱鉛筆株式会  
 社群馬工場内

(72)発明者 網 一弘  
 群馬県藤岡市立石1091番 三菱鉛筆株式会  
 社群馬工場内